

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Oktober 2004 (28.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/091907 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B32B 15/08**,
C23C 18/16

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/IB2004/050463

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. April 2004 (15.04.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 17 797.3 16. April 2003 (16.04.2003) DE
102004001613.5 9. Januar 2004 (09.01.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): AHC OBERFLÄCHENTECHNIK GMBH & CO.
OHG [DE/DE]; Boelckestr. 25 - 27, 50171 Kerpen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SAUER, Hartmut
[DE/DE]; Ilurweg 24, 57234 Wilnsdorf (DE).

(74) Anwalt: DUNKELBERG, Oliver; Patentanwaltskanzlei
Dr. Oliver Dunkelberg, Düsseldorfer Landstr. 249 - 251,
47259 Duisburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: RAPID PROTOTYPING PROCESS

(54) Bezeichnung: RAPID PROTOTYPING-VERFAHREN

(57) Abstract: A method for producing injection-moulding, shaping, cutting and/or casting tools, as well as prototypes, starting from models, is characterised by the following steps: i. the model surface is roughened without a preliminary chemical treatment of the model surface; ii. an intermediate copper or nickel layer is applied to the surface of the model, the intermediate metallic layer not being applied by thermal spraying, CVD, PVD or laser treatment; iii. a metallic or ceramic coating is applied to the intermediate layer by thermal spraying; and iv. the model is removed from the intermediate layer.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Spritz-, Umform-, Stanz- und/oder Gusswerkzeugen sowie Prototypen, ausgehend von Modellen, gekennzeichnet durch die Schritte: i. Aufrauen der Oberfläche des Modells ohne chemische Vorbehandlung der Oberfläche des Modells; ii. Aufbringen einer Zwischenschicht aus Kupfer oder Nickel auf die Oberfläche des Modells, wobei die metallische Zwischenschicht nicht durch thermisches Spritzen, CVD, PVD oder Laserbehandlung aufgebracht wird; iii. Aufbringen eines metallischen oder keramischen Belags auf die Zwischenschicht durch thermisches Spritzen; und iv. Entfernen des Modells von der Zwischenschicht.

WO 2004/091907 A1

Rapid Prototyping-Verfahren

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Spritz-, Umform-, Stanz- und Gusswerkzeugen.

5

Der konventionelle Weg, Feingussmodelle, Spritz-, Umform- und Stanzwerkzeuge sowie Prototypen herzustellen, ist, den Prototypen bzw. die Werkzeuge und Modelle nach Zeichnungen auf spanenden und/oder erodierenden Maschinen zu fertigen.

10

Neuere Methoden zur Herstellung von Modellen/Prototypen sind die Rapid Prototyping-Verfahren, unter anderen die Stereolithographie, die Methode der lamellierten Gegenstandsherstellung, fixiertes Absetzmodellieren und das Lasersintern.

15

Generell ist diesen Verfahren gemeinsam, dass zunächst ein 3D-CAD Modell erzeugt wird. Die 3D-CAD Konstruktionen werden in Volumendaten im CAD-System konvertiert. Das 3D Volumenmodell für das Rapid Prototyping wird anschließend im PC in Querschnitte aufgeteilt. Diese Querschnitte haben dabei eine Schichtdicke von etwa 0,1 bis 0,2 Millimetern. Nach dem Übertragen der Daten auf eine Rapid Prototyping Maschine wird die ursprüngliche Form aus Polymer-Plastiken, Papier, pulverisiertem Metall oder ähnlichem Schicht für Schicht erzeugt.

20

Die so hergestellten Prototypen können oft nur für die Beurteilung auf Funktionsfähigkeit und Design herangezogen werden.

25

Für die Produktentwicklung und -optimierung ist es zumeist notwendig, Materialeigenschaften und -verhalten möglichst nahe am Original zu untersuchen. Dafür werden die Teile aus den Materialien benötigt, die später in der Serienfertigung verwendet werden. Um die Werkzeuge für die Produktion sowie Kleinserien herstellen zu können, müssen Gusschalen, Kunststoffspritz-, Aluspritz- sowie Umform- und Stanzwerkzeuge durch mechanische Bearbeitung gefertigt werden.

30

Für die Verfahren zur Herstellung der Werkzeuge können die Rapid Prototyping-Verfahren teilweise angewendet werden.

35

Eine ältere Vorgehensweise, um Gusschalen für das Feingießen herzustellen, ist, ein Wachsmmodell mehrmals solange zu beschlickern und zu besanden, bis sich eine dicke

Schicht um das Modell bildet. Anschließend wird das Wachs ausgeschmolzen und die Form gebrannt. Dann erst kann man das gewünschte Teil abgießen.

5 Für das Sandgussgießen werden negative Holzmodelle angefertigt, die dann auf Platten montiert werden und mit sogenannten Formmaschinen in die Ober- und Unterkästen gedrückt werden. Die so entstandenen Hohlräume werden nach Zusammenfügen von Ober- und Unterkasten mit Aluminium- oder Stahlguss gefüllt.

10 Bei einem anderen Verfahren wird der Prototyp/das Modell in einer Form mit einer Ton- oder Keramikmasse ausgegossen. Die so entstandenen Negativabdrücke werden in Öfen getrocknet. In die getrocknete Form wird anschließend flüssiges Metall eingebracht.

Die so hergestellten Prototypen müssen mit mechanischen Arbeitsverfahren wie Schleifen und Polieren weiter bearbeitet werden.

15 Diese älteren Methoden, wie das Herstellen von Holzmodellen, sind zeitaufwendig und können bei komplizierten Teilen einige Wochen in Anspruch nehmen.

20 Neben diesen konventionellen Verfahren werden auch modernere und schnellere Arbeitsverfahren eingesetzt (Rapid Tooling). Die Technologie des Rapid Prototyping wird dabei auf die Herstellung von Werkzeugen angewandt.

25 Eine dieser neueren Methoden ist das Lasersintern. Hierbei verschmilzt ein Laser schichtweise ein keramisches Pulver, zum Beispiel Zirkonsilikat, um das Modell zu einer Gießform.

Methoden wie das Lasersintern sind schnell, sie erfordern jedoch eine relativ teure Maschinenausstattung.

30 Eine weitere Methode zur Herstellung von Form-, Spritz- und Presswerkzeugen ist es, den Prototypen auf einer Messmaschine zu vermessen und die Daten an eine CNC-Maschine weiterzugeben. Alternativ können auch CAD-Daten verwendet werden.

Durch die Werkzeug- und Abtastkopfgeometrie bedingt ist es hierbei oft nicht möglich, ein exaktes Werkzeug zu fertigen. Ein so hergestelltes Werkzeug muss durch aufwendige Nachbearbeitung für den Einsatz gefertigt werden.

35 Beim Herstellen von großen Werkzeugen müssen bei den moderneren Methoden, wie zum Beispiel der Stereolithographie oder dem Lasersintern, zudem die Modell oder Prototypen in Segmente geteilt werden, die später wieder zu dem Werkzeug zusammenge-

setzt werden, da die Maschinen eine bestimmte Größe (ca. 400 mm x 600 mm) nicht überschreiten.

5 Aus der US 6 305 459 ist bekannt, Formkerne aus Kunststoff, deren Inneres gekühlt wird, außen durch thermisches Spritzen mit einer metallischen Schicht zu überziehen. Nachteilig bei diesem Verfahren ist, dass nur einfache, rotationssymmetrische Gegenstände mit einer entsprechenden Schicht überzogen werden können. Flächige Gebilde, die keine Rotationsachse aufweisen, können mit diesem Verfahren nicht metallisiert werden, da sich durch die Geometrie bedingt sogenannte Hot-Spots, d.h. lokale Überhitzungen, bilden und aufgrund der verwendeten thermischen Energie das Kunststoffsubstrat schmilzt.

10 Ferner beschreibt die US 6 257 309 B1 ein Verfahren zur Herstellung einer Spritzgussform, die durch thermisches Spritzen hergestellt werden kann. Nachteilig bei diesem Verfahren ist, dass der Positiv-Abdruck des Modells aus einem Material gefertigt sein muss, dessen Schmelz- oder Erweichungstemperatur oberhalb der Temperatur des durch thermisches Spritzen aufgetragenen Materials ist. Dies bedeutet, dass eine Form aus Werkzeugstahl nur dann entsprechend den in der US 6257 309 B1 vorgestellten Verfahren hergestellt werden kann, wenn die verwendeten Modelle eine Schmelz- oder Erweichungstemperatur von mehr als 1600 °C aufweisen. In diesem Fall können folglich nur Modelle aus Keramiken verwendet werden. Die Herstellung solcher Keramikmodelle ist allerdings sehr aufwendig. Daher eignet sich dieses Verfahren so gut wie gar nicht zur Herstellung von Modellen mit geringen Toleranzen.

25 Aus der GB 2 367 073 ist ein Verfahren bekannt, bei dem eine Form durch thermisches Spritzen hergestellt wird unter Verwendung eines Modells, das durch Fräsen eines Weichmetallblocks gefertigt wird. Nach dem Fräsen, das heißt vor dem thermischen Spritzen, wird eine Kupferschicht auf das Weichmetall aufgebracht.

30 Nachteilig bei diesem Verfahren ist die sehr aufwendige Herstellung des Modells. Aufgrund der Notwendigkeit des spanabhebenden Herstellverfahrens ist es nicht möglich, Modelle mit feinen Oberflächenkonturen herzustellen, beziehungsweise entsprechende Formteile. Darüber hinaus erfordert die Herstellung größerer Modelle einen erheblichen Zeitaufwand, was ein Grund dafür sein könnte, dass dieses Verfahren bisher keine wirtschaftliche Anwendung gefunden hat.

35 Des weiteren ist aus der EP 0 781 625 A1 ein Verfahren zur Herstellung von Gussformwerkzeugen für die Automobilindustrie bekannt, bei dem zuerst ein Negativmodell durch Stereolithographie erzeugt wird. Von diesem Negativmodell wird dann ein Keramikab-

druck gefertigt. Um die für die Automobilindustrie notwendigen Toleranzen einzuhalten, ist dieses Abformverfahren sehr aufwendig. Die Formen müssen zuerst gefroren und anschließend keramisch gebrannt werden. Die gesinterte Keramikform wird anschließend mit Werkzeugstahl durch thermisches Spritzen überzogen. Nachteilig bei diesem Verfahren ist – neben dem sehr aufwendigen Herstellungsverfahren – die Tatsache, dass keine größeren Formen mit diesem Verfahren hergestellt werden können, da aufgrund der hohen thermischen Energie solche größeren Formen Abplatzungen oder Risse in dem Keramikmodell aufweisen würden. Deshalb ist die Herstellung größerer Umformwerkzeuge, wie sie beispielsweise in der Automobilindustrie zur Herstellung von Motorhauben verwendet werden, nur durch Herstellung mehrerer kleiner Formen möglich, die am Schluss zu einer großen Form zusammengesetzt werden. Dadurch ergeben sich allerdings Probleme in bezug auf die Maßhaltigkeit der Umformwerkzeuge.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereit zu stellen, mit dem schnell und präzise Guss-, Spritz-, Umform- und Stanzwerkzeuge hergestellt werden können. Die hergestellten Werkzeuge sollen sich sowohl für Kleinserien als auch für die Produktion eignen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Spritz-, Umform-, Stanz- und/oder Gusswerkzeugen sowie Prototypen, ausgehend von Modellen, gekennzeichnet durch die Schritte:

- i. Aufräumen der Oberfläche des Modells ohne chemische Vorbehandlung der Oberfläche des Modells;
- ii. Aufbringen einer Zwischenschicht aus Kupfer oder Nickel auf die Oberfläche des Modells, wobei die metallische Zwischenschicht nicht durch thermisches Spritzen, CVD, PVD oder Laserbehandlung aufgebracht wird;
- iii. Aufbringen eines metallischen oder keramischen Belags auf die Zwischenschicht durch thermisches Spritzen; und
- iv. Entfernen des Modells von der Zwischenschicht.

Im Gegensatz zu den bekannten Verfahren des Standes der Technik wird bei dem Verfahren der vorliegenden Erfindung kein Negativabdruck des Modells, zum Beispiel aus Keramik oder Metall, verwendet. Auf diese Weise ist es möglich, mit höherer Präzision zu arbeiten und die sowohl zeitaufwendige als auch technisch anspruchsvolle Anfertigung eines solchen Negativabdrucks zu umgehen.

Die so hergestellten Spritz-, Umform-, Stanz- und Gusswerkzeuge können in einem weiteren Schritt nach dem Schritt iii. oder Schritt iv. hinterfüllt werden. In diesem Fall wird auf

den Belag eine entsprechende Masse aufgebracht, um die Steifigkeit der Form sicherzustellen, eine Aufnahme in die Presse zu gewährleisten und andererseits die bei der Pressung oder Umformung entstehende Energie gleichmäßig abzuleiten. Die Hinterfüllung kann entweder durch das gleiche Material erfolgen, wie es auch durch thermisches Spritzen aufgebracht wird. Es ist aber auch möglich, andere Materialien, gegebenenfalls mit Metallpartikeln oder faserverstärkte Epoxyharze, zu verwenden.

Es ist in einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform ebenfalls möglich, nach Schritt iii. oder iv. die Zwischenschicht zu entfernen. Zuvor muss natürlich das Modell von der hergestellten Form gelöst werden. Diese Verfahrensvariante ist dann zu wählen, wenn die aufgebrachte Zwischenschicht aus Kupfer oder Nickel sich nachteilig im Einsatz der entsprechenden Werkzeuge verhalten würde.

Im Hinblick auf die mögliche Hinterfüllung des Belages des durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Gusswerkzeuges spielt die Dicke des Belages keine entscheidende Rolle. In Bezug auf eine möglichst hohe Maßgenauigkeit ist es aber vorteilhaft, wenn der Belag eine durchschnittliche Dicke von mindestens 4 mm aufweist.

Wie bereits zuvor erwähnt, ist es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erstmals möglich, auf einfache Weise maßhaltgenaue Gusswerkzeuge aus Werkzeugstahl herzustellen. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform weist der Belag eine Härte von mindestens 35 HRC, insbesondere von 50 HRC, auf.

Durch die hohe Härte wird eine hohe Verschleißfestigkeit erreicht.

Das Modell kann aus allen gängigen Materialien hergestellt sein.

Insbesondere kann es aus einem Kunststoff hergestellt sein, bevorzugt aus CKF, Polyamid, Polymerharz, Polyethylen, Polypropylen, PMMA, GFK, Polyvinylchlorid, Polystyrol, Epoxidharz, Polyetheretherketon, Polyetherimid, Polycarbonat, Polyphenylsulfon, Polyurea, NBR, SBR, Polytetrafluorethylen und Phenolharz.

Dieses Kunststoffmodell kann in bevorzugter Weise durch Stereolithographie, Laminated Object Manufacturing (LOM) oder durch Lasersintern hergestellt werden. Auf diese Weise lassen sich besonders einfach maßhaltgenaue Modelle in sehr kurzer Zeit herstellen.

Es ist aber ebenfalls möglich, das Modell aus Holz oder Papier herzustellen. Auch hier ist ein bevorzugtes Herstellverfahren das Laminated Object Manufacturing (LOM).

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich erfindungsgemäß um ein Verfahren, bei dem das Aufrauen der Oberfläche des Modells mit einem Strahlmittel, vorzugsweise mit Siliciumcarbid mit der Körnung P80, durchgeführt wird.

Die Oberflächenvorbehandlung kann zum Beispiel mit einer modifizierten Druckstrahlanlage vorgenommen werden. Die Strahlanlage wird mit einem Druck von 4 bar betrieben. Als Strahldüse kann beispielsweise eine Borcarbiddüse mit einem Durchmesser von 8 mm eingesetzt werden. Die Strahldauer beträgt im Mittel 4,6 s. Sie kann aber auch zwischen 1 s und 15 s betragen. Als Strahlmittel wird bevorzugt SiC der Körnung P80 mit einem mittleren Korndurchmesser von 200 bis 300 µm verwendet. Andere Strahlmittel, die verwendet werden können, sind Glaskugeln, Glasbruch, Keramik, Edelmetallkorund, Mischkorund, Normalkorund, Stahlguss, Drahtkorn, Hartguss, Alusat, Schalengranulat oder Dry-Strip.

Um das Strahlsystem speziell an die Anforderungen der zu behandelnden Kunststoffmodifikation hinsichtlich reproduzierbarer Oberflächentopographien anzupassen, können 2 Druckkreisläufe installiert werden, je einer für den Transport des Strahlmittels und den eigentlichen Beschleunigungsvorgang. Diese Modifikation ergibt einen sehr konstanten Volumenstrom und einen großen Druckbereich.

Ein Druckluftstrom transportiert das Strahlmittel mit einem möglichst geringen Druck zur Düse. Die Strömungsverhältnisse gewährleisten, verursacht durch einen hohen Volumenstrom des Strahlmittels und einen geringen Anteil an Druckluft, einen geringen Verschleiß der Anlage und des Strahlmittels. Erst am Ende des Transportschlauches vor der Mischdüse wird der Querschnitt reduziert, um den gewünschten Volumenstrom einzustellen. Bei den Kunststoffvorbehandlungen wird bevorzugt ein konstanter Volumenstrom von 1 l/min vorgegeben. Es können jedoch auch Volumenströme zwischen 0,1 l/min und 3 l/min gewählt werden. Im zweiten Teil des Systems strömt bis zur Düse Druckluft (Volumenstrom 1), die sich in einem Druckbereich von 0,2-7 bar stufenlos einstellen lässt. Das Strahlmittel, welches mit einer sehr kleinen Strömungsgeschwindigkeit in die Mischdüse gefördert wird, wird dann durch die hohe Strömungsgeschwindigkeit des Druckluftstroms beschleunigt.

Die Zwischenschicht wird in einer weiteren, ebenfalls besonders bevorzugten Ausführungsform mittels eines außenstromlos chemischen Verfahrens mit Kupfer oder Nickel beschichtet.

Wie bereits die Verfahrensbezeichnung aussagt, wird bei der außenstromlosen Metallabscheidung während des Beschichtungsprozesses keine elektrische Energie von außen zugeführt sondern die Metallschicht wird ausschließlich durch eine chemische Reaktion abgeschieden. Die Metallisierung von nichtleitenden Kunststoffen in einer chemisch reduktiv arbeitenden Metallsalzlösung benötigt einen Katalysator an der Oberfläche, um an diesem das metastabile Gleichgewicht des Metallreduktionsbades zu stören und an der Oberfläche des Katalysators Metall abzuscheiden. Dieser Katalysator besteht aus Edelmetallkeimen wie Palladium, Silber, Gold und vereinzelt Kupfer, die auf der Kunst-

stoffoberfläche aus einem Aktivatorbad angelagert werden. Bevorzugt wird, verfahrenstechnisch begründet, jedoch eine Aktivierung mit Palladiumkeimen.

Im wesentlichen erfolgt die Aktivierung der Substratoberfläche in zwei Schritten. In einem ersten Schritt wird das Bauteil in eine kolloidale Lösung (Aktivatorbad) eingetaucht. Dabei werden die für eine Metallisierung notwendigen, bereits in der Aktivatorlösung vorhandenen Palladiumkeime an der Kunststoffoberfläche adsorbiert. Nach der Bekeimung wird durch Spülen in einer alkalischen, wäßrigen Lösung (Konditionierung) das sich beim Eintauchen in die kolloidalen Lösung zusätzlich gebildete Zinn-II- bzw. Zinn-IV-Oxidhydrat aufgelöst und dadurch der Palladiumkeim freigelegt. Nach dem Spülen kann mit chemischen Reduktionsbädern vernickelt oder verkupfert werden.

Dies erfolgt in einem durch einen Stabilisator im metastabilen Gleichgewicht gehaltenen Bad, welches sowohl das Metallsalz als auch das Reduktionsmittel enthält. Die Bäder für die Nickel- bzw. Kupferabscheidung haben die Eigenschaft, die in ihnen gelösten Metallionen an den Keimen zu reduzieren und elementares Nickel oder Kupfer abzuscheiden.

Im Beschichtungsbad müssen sich die beiden Reaktionspartner den Edelmetallkeimen an der Kunststoffoberfläche nähern. Durch die hierdurch stattfindende Redoxreaktion entsteht die Leitschicht, wobei die Edelmetallkeime dabei die Elektronen des Reduktionsmittels aufnehmen und sie bei Annäherung eines Metallions wieder abgeben. Bei dieser Reaktion wird Wasserstoff freigesetzt. Nachdem die Palladiumkeime mit Nickel bzw. Kupfer überzogen wurden, übernimmt die aufgebraute Schicht die katalytische Wirkung. Dies bedeutet, dass die Schicht von den Palladiumkeimen aus zusammenwächst, bis sie völlig geschlossen ist.

Exemplarisch wird an dieser Stelle auf die Abscheidung von Nickel eingegangen. Beim Beschichten mit Nickel wird die bekeimte und konditionierte Kunststoffoberfläche in ein Nickelmetallsalzbad eingetaucht, welches in einem Temperaturbereich zwischen 82°C und 94°C eine chemische Reaktion zulässt. Der Elektrolyt ist im allgemeinen eine schwache Säure mit einem pH-Wert, der zwischen 4,4 und 4,9 liegt.

Es ist aber auch möglich, in einer weiteren, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform auf die so außenstromlos aufgebraute Zwischenschicht noch eine oder mehrere metallische Schichten, insbesondere durch elektrolytische Verfahren aufzubringen.

Die außenstromlos aufgebrauten dünnen Kupfer- oder Nickelüberzüge können mit einer elektrolytisch abgeschiedenen Metallschicht verstärkt werden. Eine Beschichtung von Bauteilen mit Schichtendicken >25 µm ist aufgrund der niedrigen Abscheidungs geschwindigkeit chemischer Beschichtungsprozesse nicht wirtschaftlich. Weiterhin können mit den chemischen Beschichtungsprozessen nur wenige Beschichtungswerkstoffe abgeschieden werden, so dass es vorteilhaft ist, für weitere technisch wichtige Schichtwerkstoffe auf elektrolytische Verfahren zurückzugreifen. Ein weiterer wesentlicher Punkt sind die unter-

schiedlichen Eigenschaften chemisch und elektrolytisch abgeschiedener Schichten bei Schichtstärken $> 25 \mu\text{m}$, beispielsweise Einebnung, Härte und Glanz. Die Grundlagen der elektrolytischen Metallabscheidung sind in B. Gaida, „Einführung in die Galvanotechnik“, E.G. Leuze-Verlag, Saulgau, 1988 oder in H. Simon, M. Thoma, „Angewandte Oberflächentechnik für metallische Werkstoffe“, C. Hanser-Verlag, München (1985) beschrieben.

Kunststoffteile, die durch einen außenstromlosen Beschichtungsprozess eine elektrisch leitende Schicht aufweisen, unterscheiden sich hinsichtlich der elektrolytischen Metallisierung nur unwesentlich von denen der Metalle. Trotzdem sollten einige Punkte bei der elektrolytischen Metallisierung von metallisierten Kunststoffen nicht außer acht gelassen werden. Aufgrund der meist geringen Leitschichtstärke muss die Stromdichte zu Beginn der elektrolytischen Abscheidung reduziert werden. Wird dieser Punkt nicht beachtet, kann es zum Ablösen und zum Verbrennen der Leitschicht kommen. Ferner sollte darauf geachtet werden, dass störende Anlaufschichten mit speziell dafür geeigneten Dekapierbädern entfernt werden. Weiterhin können Eigenspannungen zum Zerstören der Schicht führen. Bei der Abscheidung von Nickelschichten aus einem ammoniakalischen Bad können beispielsweise Zugspannungen in der Größenordnung von 400 bis 500 MPa auftreten. Durch Zusätze, wie Saccharin und Butindiol, kann eine Veränderung der Struktur der Nickelüberzüge in Form einer veränderten Korngröße und Bildung von Mikrodeformationen den Abbau von inneren Spannungen begünstigen, was sich auf ein mögliches vorzeitiges Versagen bei der Beschichtung positiv auswirken kann.

Beispiele für außenstromlos aufgebraute Metallschichten sind in dem Handbuch der Firma AHC Oberflächentechnik ausführlich beschrieben („Die AHC-Oberfläche“, Handbuch für Konstruktion und Fertigung, 4. Auflage, 1999).

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist auf der außenstromlos abgeschiedenen metallischen Schicht des mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formwerkzeugs bzw. Prototyps eine Schicht aus Aluminium, Titan oder deren Legierungen aufgebracht, deren Oberfläche anodisch oxidiert oder keramisiert ist.

Solche auf anodischem Wege oxidierten oder keramisierten Schichten aus Aluminium, Titan oder deren Legierungen sind auf metallischen Gegenständen bekannt und werden beispielsweise unter der Bezeichnung Hart-Coat® oder Kepla-Coat® von der Firma AHC Oberflächentechnik GmbH & Co. OHG vertrieben. Diese Schichten zeichnen sich durch eine besonders hohe Härte und einen hohen Betriebswiderstand und über mechanischen Beanspruchungen.

Zwischen der außenstromlos abgeschiedenen metallischen Schicht und der Schicht aus Aluminium, Titan oder deren Legierungen können noch eine oder mehrere weitere metallische Schichten angeordnet sein.

Die weiteren, zwischen der stromlos abgeschiedenen Schicht und der Aluminiumschicht angeordneten metallischen Schichten sind je nach Einsatzzweck ausgewählt. Auswahl solcher Zwischenschichten ist dem Fachmann gut bekannt und beispielsweise in dem Buch „Die AHC-Oberfläche – Handbuch für Konstruktion und Fertigung“ 4. erweiterte Auflage 1999 beschrieben.

10 Ebenso ist es möglich, dass die Oberfläche eines solchen Gegenstands eine durch Fremdioneneinlagerung schwarz gefärbte, keramische Oxidschicht aus Aluminium, Titan oder deren Legierungen ist.

Die durch Fremdionen schwarz gefärbte keramische Oxidschicht aus Aluminium, Titan oder deren Legierungen ist für hochwertige optische Elemente von besonderem Interesse, insbesondere in der Luft- und Raumfahrtindustrie.

15 Die Herstellung von durch Fremdioneneinlagerung schwarz gefärbten keramischen Oxidschichten ist beispielsweise in der US-A-5035781 oder US-A-5075178 beschrieben. Die Erzeugung von Oxidkeramiksichten auf Aluminium oder Titan ist beispielsweise in der EP 0 545 230 B1 beschrieben. Die Herstellung von anodisch erzeugten Oxidschichten auf
20 Aluminium ist beispielsweise in der EP 0 112 439 B1 beschrieben.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das mit der Zwischenschicht versehene Modell in einem Rahmen positioniert und fixiert werden.

25 Diese Variante ist dann zu wählen, wenn die Außenabmessung des zu fertigenden Teils vorgegeben werden soll. Dadurch wird die mechanische Nacharbeit reduziert.

Innerhalb dieses Rahmens kann der Belag ausgefüllt oder hinterfüllt werden. Es eignen sich besonders das thermische Spritzen oder auch ein Ausgießen mit einem gegebenenfalls metallpartikelhaltigen Epoxyharz oder auch mit aluminiumhaltigen Schäumen.
30

Bei dem durch thermisches Spritzen aufgetragenen Belag handelt es sich gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung um einen legierten Werkzeugstahl.

35 Somit ist es auf einfache Weise möglich, hochfeste und extrem verschleißbeständige Werkzeuge in kürzester Zeit herzustellen.

Eine Möglichkeit zur Herstellung solcher Beläge ist das thermische Spritzen mittels eines Spritzpulvers, welches vorzugsweise aus 30-50 Gew.-% Molybdänpulver und 70-50 Gew.-% Stahlpulver besteht. Besonders bevorzugt handelt es sich um ein solches Pulver, welches aus 50 Gew.-% Molybdänpulver und 50 Gew.-% Stahlpulver besteht.

- 5 Die so hergestellten Werkzeuge eignen sich für den normalen Einsatz in der Produktion, d.h. ihre Beanspruchbarkeit steht der eines auf herkömmliche Weise hergestellten Werkzeugs aus dem gleichen Material in nichts nach. Damit ist es erstmals möglich, ein produktionsreifes Werkzeug in sehr kurzer Zeit herzustellen, das zudem wesentliche Vorteile in bezug auf die Maßhaltigkeit aufweist.

JC20 Rec'd PCT/PTO 14 OCT 2005**P a t e n t a n s p r ü c h e**

- 1.) Verfahren zur Herstellung von Spritz-, Umform-, Stanz- und/oder Gusswerkzeugen sowie Prototypen, ausgehend von Modellen, gekennzeichnet durch die Schritte:
 - i. Aufrauen der Oberfläche des Modells ohne chemische Vorbehandlung der Oberfläche des Modells;
 - ii. Aufbringen einer Zwischenschicht aus Kupfer oder Nickel auf die Oberfläche des Modells, wobei die metallische Zwischenschicht nicht durch thermisches Spritzen, CVD, PVD oder Laserbehandlung aufgebracht wird;
 - iii. Aufbringen eines metallischen oder keramischen Belags auf die Zwischenschicht durch thermisches Spritzen; und
 - iv. Entfernen des Modells von der Zwischenschicht.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass nach Schritt iii. oder iv. der Belag hinterfüllt wird.
- 3.) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass nach Schritt iii. oder iv. die Zwischenschicht entfernt wird.
- 4.) Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Belag eine durchschnittliche Dicke von mindestens 4 mm aufweist.
- 5.) Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Belag eine Härte von mindestens 35 HRC, insbesondere von mehr als 50 HRC, aufweist.
- 6.) Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Modell aus Kunststoff, bevorzugt aus CKF, Polyamid, Polymerharz, Polyethylen, Polypropylen, PMMA, GFK, Polyvinylchlorid, Polystyrol, Epoxidharz, Polyetheretherketon, Polyetherimid, Polycarbonat, Polyphenylsulfon, Polyphenylsulfid, Polyarylamid, Polyurea, NBR, SBR, Polytetrafluorethylen oder Phenolharz besteht.
- 7.) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Modell aus Kunststoff hergestellt ist, bevorzugt durch Stereolithographie, Laminated Object Manufacturing (LOM) oder Lasersintern.

- 8.) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Modell aus Holz oder Papier hergestellt ist.
- 9.) Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufrauen der Oberfläche des Modells mit einem Strahlmittel, vorzugsweise mit Siliciumcarbid mit der Körnung P80, durchgeführt wird.
- 10.) Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zwischenschicht mittels eines außenstromlos chemischen Verfahrens mit Kupfer oder Nickel beschichtet wird.
- 11.) Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass auf die außenstromlos aufgetragene Zwischenschicht eine weitere metallische Schicht, insbesondere durch ein elektrolytisches Verfahren, aufgebracht ist.
- 12.) Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass auf die außenstromlos abgeschiedene metallische Schicht eine Schicht aus Aluminium, Titan oder deren Legierungen aufgebracht ist, deren Oberfläche anodisch oxidiert oder keramisiert ist.
- 13.) Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der außenstromlos abgeschiedenen metallischen Schicht und der Schicht aus Aluminium, Titan oder deren Legierungen noch eine oder mehrere metallische Schichten angeordnet sind.
- 14.) Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche des Gegenstands eine durch Fremdioneneinlagerung schwarz gefärbte, keramische Oxidschicht aus Aluminium, Titan oder deren Legierungen ist.
- 15.) Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das mit der Zwischenschicht versehene Modell in einem Rahmen positioniert und fixiert wird.
- 16.) Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass innerhalb des Rahmens der Belag ausgefüllt oder hinterfüllt wird, insbesondere durch thermisches Spritzen oder Ausgießen mit einem gegebenenfalls metallpartikelhaltigen Epoxiharz oder mit aluminiumhaltigen Schäumen.

- 17.) Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass durch thermisches Spritzen ein legierter Werkzeugstahl aufgebracht wird.
- 18.) Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass durch thermisches Spritzen ein Spritzpulver, welches vorzugsweise aus 30-50 Gew.-% Molybdänpulver und 70-50 Gew.-% Stahlpulver, insbesondere aus 50 Gew.-% Molybdänpulver und 50 Gew.-% Stahlpulver, besteht, aufgebracht wird.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B32B15/08 C23C18/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B32B C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96/25692 A (GAYLORD MICHAEL FRANCIS ; RODERICK SHELDON LEE (US); RODERICK RANDOHL) 22 August 1996 (1996-08-22) page 13, paragraph 4; claims 1,2,14,20,25-28,43,45,51	1,9,10
A	EP 0 915 393 A (CANON KK) 12 May 1999 (1999-05-12) claims 1,5,6,16,17; figure 2	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

S document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 September 2004

Date of mailing of the international search report

06/10/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Derz, T

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9625692	A	22-08-1996	AU 698725 B2	05-11-1998
			AU 2555495 A	04-09-1996
			CA 2213203 A1	22-08-1996
			EP 0819270 A1	21-01-1998
			WO 9625692 A1	22-08-1996
			US 5781830 A	14-07-1998
<hr/>				
EP 0915393	A	12-05-1999	JP 11194618 A	21-07-1999
			EP 0915393 A2	12-05-1999
			US 6178306 B1	23-01-2001
<hr/>				

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B32B15/08 C23C18/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIÉRTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B32B C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 96/25692 A (GAYLORD MICHAEL FRANCIS ; RODERICK SHELDON LEE (US); RODERICK RANDOHL) 22. August 1996 (1996-08-22) Seite 13, Absatz 4; Ansprüche 1,2,14,20,25-28,43,45,51	1,9,10
A	EP 0 915 393 A (CANON KK) 12. Mai 1999 (1999-05-12) Ansprüche 1,5,6,16,17; Abbildung 2	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

g Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. September 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/10/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Derz, T

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9625692	A	22-08-1996	AU	698725 B2	05-11-1998
			AU	2555495 A	04-09-1996
			CA	2213203 A1	22-08-1996
			EP	0819270 A1	21-01-1998
			WO	9625692 A1	22-08-1996
			US	5781830 A	14-07-1998

EP 0915393	A	12-05-1999	JP	11194618 A	21-07-1999
			EP	0915393 A2	12-05-1999
			US	6178306 B1	23-01-2001